

PAT-NO: JP405315269A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 05315269 A  
TITLE: FORMING METHOD FOR THIN FILM  
PUBN-DATE: November 26, 1993

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

YAMAMOTO, MASASHI

MIYAUCHI, MASATO

HANNA, JUNICHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

CENTRAL GLASS CO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP05030481

APPL-DATE: February 19, 1993

INT-CL (IPC): H01L021/205, C23C016/30 , G03G005/08

US-CL-CURRENT: 427/255.24

ABSTRACT:

PURPOSE: To react  $\text{GeF}_4$  with silane gas and to deposit a uniform SiGe thin film at a low temperature, by supplying mixture gas of the  $\text{GeF}_4$  and the silane gas to a substrate heated to a special temperature.

CONSTITUTION: An Si single crystalline substrate is mounted on a substrate holder 3, which is evacuated to  $10^{-6}$  Torr or less through an evacuation system 4. The substrate is heated by a heater contained

therein to  
200-600°C, and held thereat. After the temperature of  
the substrate is  
stabilized,  $\text{GeF}_4$ ,  $\text{SiH}_4$  are introduced  
from a nozzle 2 through  
a gas tube 1, and He is further introduced. It is so held  
that an entire  
pressure becomes 520mTorr, and a Ge epitaxial thin film is  
deposited. A  
suitable flow rate ratio of the used  $\text{GeF}_4$  and  
silane gas is 0.5-20.  
Thus, the  $\text{GeF}_4$  and the silane gas are reacted to  
easily form a Ge or  
SiGe deposited film at a low temperature.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-315269

(43)公開日 平成5年(1993)11月26日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/205				
C 2 3 C 16/30		7325-4K		
G 0 3 G 5/08	3 1 7	9223-2H		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 4 頁)

(21)出願番号	特願平5-30481	(71)出願人	000002200 セントラル硝子株式会社 山口県宇部市大字沖宇部5253番地
(22)出願日	平成5年(1993)2月19日	(72)発明者	山本 雅司 東京都町田市南成瀬4-16-2
(31)優先権主張番号	特願平4-52804	(72)発明者	宮内 正人 神奈川県横浜市緑区若草台5-2
(32)優先日	平4(1992)3月11日	(72)発明者	半那 純一 神奈川県横浜市緑区上山町541-5
(33)優先権主張国	日本 (J P)	(74)代理人	弁理士 坂本 栄一

(54)【発明の名称】 薄膜の製膜方法

(57)【要約】

【目的】CVD法により薄膜デバイスに用いるGe、SiGe薄膜を基板上に製膜する。

【構成】温度範囲が200～600℃の加熱基板上に、GeF<sub>4</sub>ガスとシランガス(Si<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>, nは1～3の整数)の混合ガスを供給する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】基板温度が、200～600℃の温度範囲である加熱基板上に、 $\text{GeF}_4$  とシランガス ( $\text{Si}_n \text{H}_{2n+2}$ ,  $n$ は1～3の整数) の混合ガスを供給することによりGeあるいはSiGe薄膜を堆積させることを特徴とする薄膜の製膜方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、CVD法により薄膜デバイスに用いるGe、SiGe薄膜を基板上に堆積せしめるようにした薄膜の製膜方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術およびその発明が解決しようとする問題点】Ge、SiGeの堆積薄膜は、太陽電池、光センサー、薄膜トランジスタ等の薄膜デバイスに広く利用されている。これらの薄膜の製造法についてもいくつか提案されており、真空蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング法、CVD法等がよく知られている。

【0003】特に、Geのエピタキシャル膜の形成には、気相エピタキシーと液相エピタキシーが挙げられるが、一般に液相エピタキシーは高い結晶性が得られるものの膜厚が不均一で表面状態が悪くかつ量産性も悪いためあまり用いられない。

【0004】一方、気相エピタキシーは、上記真空蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング法、CVD法等で行われるが、例えば、CVD法においては、原料物質の分解を誘起し、それを維持するために何らかのエネルギーを供給する必要がある。プラズマCVD法においては、プラズマ中の高エネルギー電子との衝突によって与えられ、熱CVD法や光CVD法においては、それぞれ基板加熱や光照射によって与えられる。

【0005】しかしながら、これらの方法による堆積膜の形成において、エネルギーの供給手段そのものがその有用性や実用性などを制限することが多い。熱CVD法において、例えばGe薄膜を堆積させる場合500℃以上の温度を必要とし、基板材料の選択が制限され装置そのものも複雑化し工業的規模で生産される技術は確立されていない。

【0006】本発明の目的はGe、SiGe薄膜の形成において、物質のもつ物理的性質と化学的性質を考慮した出発原料の選択や作製プロセスの設計により、低温でかつ均一な薄膜の合理的な作製技術を提供することにある。

## 【0007】

【問題点を解決するための手段】本発明者らは、これらの問題点について種々検討の結果、 $\text{GeF}_4$  とシランガス ( $\text{Si}_n \text{H}_{2n+2}$ ,  $n$ は1～3の整数) とを反応させることによりGe、SiGe薄膜を堆積させる方法を見出し本発明に到達した。

【0008】すなわち本発明は、基板温度が、200～

600℃の温度範囲である加熱基板上に、 $\text{GeF}_4$  とシランガス ( $\text{Si}_n \text{H}_{2n+2}$ ,  $n$ は1～3の整数) の混合ガスを供給することによりGeあるいはSiGe薄膜を堆積させることを特徴とする薄膜の製膜方法である。

【0009】本発明は、基板温度が、200～600℃の温度範囲である加熱基板上に、 $\text{GeF}_4$  とシランガス ( $\text{Si}_n \text{H}_{2n+2}$ ,  $n$ は1～3の整数) の混合ガスを供給することによりGe、SiGe薄膜を堆積させるものであるが、基板温度が200℃より低い場合は、反応速度が遅く熱分解が不十分となり膜の堆積が起こらず好ましくない。また、600℃以上になると原料ガスの分解が起こり均一な膜の生成ができないため好ましくない。特に、好ましくは300～450℃の範囲で反応させるのが最適である。

【0010】本発明において、キャリアーガスは、必要に応じて $\text{H}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{He}$ 、 $\text{Ar}$ を用いることもできる。本発明において、用いる基板材料としてSiまたはGe等の単結晶基板を用いることが好ましいが、その他ガラス基板、Si多結晶基板、Siアモルファス基板、Ge多結晶基板、Geアモルファス基板等が用いられ、これらに限定されるものではない。特にエピタキシャル成長では、Geの堆積速度は基板の面方位に影響される。Si基板の場合、(100)面への堆積速度が高く、次いで(110)面で、(111)面には殆ど堆積しない。

【0011】次に本発明において、シランガス ( $\text{Si}_n \text{H}_{2n+2}$ ,  $n$ は1～3の整数) を導入することにより、 $\text{GeF}_4$  からGeあるいはSiGe薄膜を堆積させることができるが、条件の選択によりSiの混入あるいは合金の生成を抑えGeエピタキシャル薄膜を堆積させることができることは極めて有益なことである。 $\text{GeF}_4$  単独あるいはキャリアーガスと共に分解反応させるだけでは薄膜を堆積させることはできない。特に、Si基板に堆積させる場合、 $\text{GeF}_4$  単独またはキャリアーガスと共に導入するとSi基板はエッチングされ、シランガス ( $\text{Si}_n \text{H}_{2n+2}$ ,  $n$ は1～3の整数) が存在しなければ、エッチングの起こりは大きくなり、その速度は数十～百Å/sとなる。

【0012】本発明において、用いられる $\text{GeF}_4$  とシランガス ( $\text{Si}_n \text{H}_{2n+2}$ ,  $n$ は1～3の整数) との量の割合は、成膜条件等により異なるが、流量比〔シランガス ( $\text{Si}_n \text{H}_{2n+2}$ ,  $n$ は1～3の整数) /  $\text{GeF}_4$ 〕は0.5～2.0が適当であり、好ましくは0.5～1.0とするのが望ましい。また、堆積薄膜の堆積速度は、シランガス ( $\text{Si}_n \text{H}_{2n+2}$ ,  $n$ は1～3の整数) の分圧が高くなるほど、また基板温度が高くなるほど高くなる。

【0013】本発明において、Ge堆積薄膜等の堆積方法は低圧CVD法のみならず、高真空蒸着法等も利用できる。圧力は、一般に低圧下が望ましいが、希釈率を考慮すれば大気圧でも十分堆積が可能で圧力範囲について

は、特に制限されない。

#### 【0014】

【実施例】以下、実施例によって本発明を詳細に説明するが、これらにより限定されるものではない。

#### 【0015】実施例 1

図1に示した基板ホルダー3にSi単結晶基板を取付け、排気系4を介して $10^{-6}$ Torr以下に減圧した。ノズル2と基板との距離は40mmである。内蔵されたヒーターにより基板を375℃に加熱し保持した。基板温度が安定した後、ガス導入管1を経てノズル2よりGeF<sub>4</sub> 5sccm、SiH<sub>4</sub> 30sccmを導入し、さらにHeを導入して全圧を520mTorrになるよう保持し、Geエピタキシャル薄膜を堆積させた。このときの成膜速度は1Å/sであった。この堆積膜をX線光電子分光法、ラマン分光法、X線回折および電子線回折法によるRHEEDパターンにより分析した結果、(100)面のGeエピタキシャル薄膜であった。

#### 【0016】実施例 2

SiO<sub>2</sub>でパターニングしたSi(100)基板を用い、実施例1と同じ条件で調整し、基板温度が安定した後、ノズル2よりGeF<sub>4</sub> 5sccm、SiH<sub>4</sub> 30sccmを導入し、さらにHeを導入して全圧を520mTorrになるよう保持し、Ge薄膜を堆積させた。この堆積膜をX線光電子分光法、ラマン分光法、X線回折および電子線回折法によるRHEEDパターン、走査型電子顕微鏡により分析した結果、SiO<sub>2</sub>上には膜の堆積がみられずSi(100)面上に選択的にGeエピタキシャル薄膜の堆積が認められた。

#### 【0017】実施例3

実施例1と同じ条件で調整し、基板温度が安定した後、ノズル2よりGeF<sub>4</sub> 30sccm、SiH<sub>4</sub> 30sccmを導入し、さらにHeを導入して全圧を520mTorrになるよう保持し、Geエピタキシャル薄膜を堆積させた。このときの成膜速度は0.5Å/sであった。この堆積膜をX線光電子分光法、ラマン分光法、X線回折および電子線回折法によるRHEEDパターンにより分析した結果、(100)面のGeエピタキシャル薄膜であった。

#### 【0018】実施例 4

SiO<sub>2</sub>でパターニングしたSi(100)基板を用い、実施例1と同じ条件で調整し、基板温度が安定した後、ノズル2よりGeF<sub>4</sub> 1.5sccm、Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 15sccmを導入し、さらにHeを導入して全圧を420mTorrになるよう保持し、Ge薄膜を堆積させた。このときの成膜速度は6.5Å/sであった。この堆積膜をX線光電子分光法、ラマン分光法、X線回折および電子線回折法によるRHEEDパターン、走査型電子顕微鏡により分析した結果、Si基板上に選択成長が見られ成長したGeは(400)面配向のエピタキシャル薄膜であった。

#### 【0019】実施例 5

ガラス基板を用いて実施例1と同じ条件で調整し、基板温度を420℃に保持し安定した後、ノズル2よりGeF<sub>4</sub> 10sccm、Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 30sccmを導入し、さらにHeを導入して全圧を600mTorrになるよう保持し、Ge薄膜を堆積させた。このときの成膜速度は50Å/sであった。この堆積膜をX線光電子分光法、ラマン分光法、X線回折および電子線回折法によるRHEEDパターンにより分析した結果、Ge多結晶薄膜であった。

#### 【0020】実施例 6

基板ホルダー3にSiのアモルファス基板を取付け、排気系4を介して $10^{-6}$ Torr以下に減圧した。ノズル2と基板との距離は40mmである。内蔵されたヒーターにより基板を350℃に加熱し保持した。基板温度が安定した後、ノズル2よりGeF<sub>4</sub> 5sccm、SiH<sub>4</sub> 20sccmを導入し、さらにHeを導入して全圧を550mTorrになるよう保持し、Geエピタキシャル薄膜を堆積させた。このときの成膜速度は0.6Å/sであった。この堆積膜をX線光電子分光法、ラマン分光法、X線回折および電子線回折法によるRHEEDパターンにより分析した結果、(100)面のGe多結晶薄膜であった。

#### 【0021】実施例 7

実施例1と同じ条件で調整し、内蔵されたヒーターにより基板を420℃に加熱し保持した。基板温度が安定した後、ノズル2よりGeF<sub>4</sub> 2.7sccm、Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 30sccmを導入し、さらにHeを導入して全圧を600mTorrになるよう保持し、薄膜を堆積させた。このときの成膜速度は45Å/sであった。この堆積膜をX線光電子分光法、ラマン分光法、X線回折および電子線回折法により分析した結果、SiGe多結晶薄膜であった。

#### 【0022】比較例 1

実施例1と同じ条件で調整し、基板温度が安定した後、ノズル2よりGeF<sub>4</sub> 30sccmを導入し、さらにHeを導入して全圧を520mTorrになるよう保持し、Geエピタキシャル薄膜の堆積を試みたが、基板上には堆積膜は確認できなかった。このときSi基板はエッチングされていた。

#### 【0023】

【発明の効果】本発明の方法によれば、GeあるいはSiGe堆積膜を従来の方法よりも低温でかつ複雑な製造設備を必要とせずに形成することを可能にした。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に用いた薄膜堆積装置の概略図を示す。

#### 【符号の説明】

1. ガス導入管
2. ノズル
3. 基板ホルダー

(4)

特開平5-315269

5

4. 排気系

【図1】

